

|            |   |   |         |                 |
|------------|---|---|---------|-----------------|
| AMAZONIANA | I | 4 | 323—326 | Kiel, Dez. 1968 |
|------------|---|---|---------|-----------------|

(Aus dem Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas, Brasilien, und dem Max-Planck-Institut für Limnologie, Abt. Tropenökologie, Plön/Holstein)

## Zum Problem der Bestimmung der Kohlensäure in kalkarmen tropischen Gewässern

Von GOTTFRIED W. SCHMIDT

Bei limnologischen Arbeiten an tropischen Gewässern ist es gegenwärtig im allgemeinen unmöglich, aufwendige Methoden anzuwenden, da dies meistens sehr schnell auf schwer zu bewältigende technische Schwierigkeiten stößt. Es entfallen also vor allem Verfahren, die auf Leitungstrom, Leitungswasser (z. B. für Wasserstrahlpumpen) oder komplizierte störungsanfällige Apparaturen angewiesen sind. Für das im Wasser gelöste Kohlendioxyd bzw. die Kohlensäure mit ihren Dissoziationsstufen gibt es aber keine Bestimmungsmethode, die an Einfachheit und Genauigkeit mit der WINKLER-Methode für Sauerstoff zu vergleichen wäre. Vielmehr sind, wenn eine einigermaßen befriedigende Genauigkeit erreicht werden soll, doch recht komplizierte Verfahren notwendig. Dies gilt im besonderen Maße für kalkarme und saure tropische Gewässer, da hier ein niedriger pH-Wert und die hohen Wassertemperaturen den Austritt des Kohlendioxyds aus der Wasserprobe stark beschleunigen, also besondere Aufmerksamkeit erforderlich ist, um das zu verhindern. Aus der großen Zahl von Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure (KROGH & BRANDT-REHBERG 1930, NEWTON 1935, MOORE 1939, MILBURN & BEADLE 1960, KEGEL 1963, HÄSSELBARTH 1963 u. 1965 u. a.) galt es daher solche auszuwählen, die den speziellen Anforderungen, die bei derartigen tropischen Gewässern auftreten, am meisten gerecht zu werden versprochen.

Bei über längere Zeit durchgeführten Serienbestimmungen der Kohlensäure in verschiedenen Gewässern des Amazonasgebietes haben sich zwei Methoden als besonders geeignet erwiesen. Es sind das Verfahren zur Bestimmung der freien Kohlensäure durch Titration mit elektrometrischer Endpunktkontrolle (HÄSSELBARTH 1963) und des Gesamtkohlendioxydgehaltes nach MILBURN & BEADLE (1960). Die an sich sehr überzeugende Pufferdifferenzmethode, die von KEGEL (1963) entwickelt und von HÄSSELBARTH (1965) verbessert wurde, sowie das vielfach praktizierte Verfahren der Berechnung der freien Kohlensäure nach der Formel

$$\text{mg fr. CO}_2/\text{l} = \frac{\text{SBV} \cdot 44 \cdot 10^{-\text{pH}}}{K_{1A}}$$

wobei SBV das Säurebindungsvermögen in mval/l und  $K_{1A}$  die erste scheinbare Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei gegebener Temperatur sind, können bei den kalkarmen Gewässern Amazoniens nicht angewendet werden. Bei einem Säurebindungsvermögen unter 0,4—0,5 mval/l, Werten, die bei den meisten Gewässern Amazoniens vorliegen (SIOLI 1950), wirkten sich vor allem schon relativ geringfügige Ungenauigkeiten bei der pH-Messung ( $< 0,05$  pH) verheerend auf das Ergebnis bei der Be-

rechnung der freien Kohlensäure nach der obengenannten Formel aus. Je niedriger das SBV dieser Gewässer ist, umso ungenauer wird die Berechnung, wahrscheinlich besonders deshalb, weil bei dieser geringen Pufferung die Bedeutung der anderen Faktoren, die ebenfalls Einfluß auf den pH-Wert haben, so z. B. Ionenaustauschvorgänge an den Humussubstanzen, dann rasch ansteigt.

Die Titration der freien Kohlensäure mit elektrometrischer Endpunktkontrolle geschah im wesentlichen nach der von HÄSSELBARTH (1963) angegebenen Art und Weise. Da aber keines der von ihm vorgeschlagenen Spezialgefäße zur Verfügung stand, wurde die Probe vorsichtig in ein hohes Becherglas pipettiert und zur Vermeidung von  $\text{CO}_2$ -Verlusten mit Äther überschichtet. Statt Natronlauge wurde 0,01 M Natriumkarbonatlösung (1,06 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sicc./l) verwendet. Ein Magnetrührwerk mit Batterieantrieb sorgte für Bewegung der Flüssigkeit während der Titration. Dieses Verfahren ist leicht an dem zu untersuchenden Gewässer durchzuführen, da alle Materialien einschließlich eines Feld-pH-Gerätes laborunabhängig und transportfähig sind. Da die Bestimmung der freien Kohlensäure ja bekanntlich möglichst unmittelbar ausgeführt werden soll, ist dies eine wichtige Voraussetzung. Die Titration mit Phenolphthalein als Indikator ist zu ungenau, da hierbei der Endpunkt der Titration zu schwer zu erkennen ist.

Die Apparatur, die MILBURN & BEADLE (1960) für die Bestimmung der Gesamtkohlensäure vorschlugen, ist etwas empfindlicher, aber grundsätzlich ebenfalls für Felduntersuchungen geeignet. Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß das Kohlendioxid mittels Phosphorsäure ausgetrieben und anschließend von einem geeigneten Elektrolyten absorbiert wird, bei dem man dann die Leitfähigkeitsänderung mißt. Die Austreibung wird unterstützt durch Magnetrührung und Unterdruck, der durch Senken eines Quecksilberniveaus erzeugt wird. Die ausführliche Beschreibung des ganzen Verfahrens durch MILBURN & BEADLE erübrigt hier eine detailliertere Schilderung. Für die praktische Durchführung erwies es sich als vorteilhafter, wenn der Glashahn T 1 (in der Beschreibung jener Autoren) durch einen Dreiwegehahn ersetzt wird (s. Abb. 1). Dadurch wird es möglich, die Absorptionslauge direkt und ohne Kontakt mit der Außenluft in die Absorptionskammer zu saugen. Ein Vorratsbehälter mit dem Absorbens kann dann fest neben die Apparatur montiert werden.

Außerdem wurde im Gegensatz zu MILBURN & BEADLE die Leitfähigkeitsmessung in einer kleinen Durchflußzelle, die einen Temperiermantel haben kann, durchgeführt, die in Abbildung 2 dargestellt ist. Auch dadurch wird eine bessere Sicherheit gegen Kontakt mit der Außenluft erreicht. Die beiden Dreiwegehähne dienen zur Spülung bzw. Reinigung. Als Absorptionslauge wurde 0,001 n NaOH benutzt. Die Empfindlichkeit der Methode lag dann für Wässer mit einem normalen  $\text{CO}_2$ -Gehalt bei  $\pm 0,1$  mg/l-

Diese Apparatur hat den großen Vorteil, nicht zu störungsanfällig und zu kompliziert und außerdem unabhängig von Leitungsstrom usw. zu sein, so daß sie bei einer gewissen Vorsicht ohne weiteres an das Gewässer mitgenommen werden kann. Mit der Möglichkeit, die Proben am Entnahmeort in „Sauerstoff-Flaschen“ abzufüllen, anschließend mit 1 ml einer 1 n NaOH von bekanntem  $\text{CO}_2$ -Gehalt zu fixieren und dann zur Bestimmung ins Labor zu bringen, wurden gute Erfahrungen gemacht, wenn die Zeit zwischen Entnahme und Bestimmung nicht zu lang wird. Bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  muß der Probe etwas  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt werden.

Die beiden Methoden wurden mit Standard-Lösungen von Natriumkarbonat geeicht und lieferten bei der Anwendung mit Wässern des Amazonasgebietes gut reproduzierbare Ergebnisse (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Parallelbestimmungen einiger Wasserproben mit den angeführten Methoden

|                                 |         | I    | II   | III  | IV   |
|---------------------------------|---------|------|------|------|------|
| mg fr. CO <sub>2</sub> /l . . . | Probe A | 2,9  | 2,8  | 2,6  | 2,9  |
|                                 | Probe B | 8,8  | 8,8  | 9,0  | 8,8  |
|                                 | Probe C | 11,7 | 11,4 | 11,5 | 11,5 |
| mg Ges. CO <sub>2</sub> /l . .  | Probe A | 4,7  | 4,3  | 4,9  | 4,7  |
|                                 | Probe B | 15,4 | 15,4 | 15,2 | 15,2 |
|                                 | Probe C | 21,1 | 20,9 | 21,3 | 20,9 |

Den Gesamtkohlensäuregehalt kann man natürlich auch durch Addition der Werte für freie und gebundene Kohlensäure berechnen. Die gebundene Kohlensäure, die in den untersuchten amazonischen Gewässern infolge des niedrigen pH-Wertes praktisch nur als Hydrogenkarbonat vorlag, erhält man dann also als  $SBV \times 44$ . Wenn man diese Werte für den Gesamtkohlensäuregehalt vergleicht mit denen, die man mit dem Verfahren von MILBURN & BEADLE bestimmt, ergeben sich jedoch gewisse Unterschiede, die

Tabelle 2

| Ort                                      | Datum     | $x_{20}$<br>$\mu S \cdot cm^{-1}$ | SBV<br>mval/l | Karb.<br>härte<br>°dH | pH  | ml 0,01 M<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                                    | fr.<br>CO <sub>2</sub><br>mg/l | geb.<br>CO <sub>2</sub><br>mg/l | Gesamt-CO <sub>2</sub><br>in mg/l                   |                       |
|--|-----------|-----------------------------------|---------------|-----------------------|-----|--|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|-----------------------|
|  |           |                                   |               |                       |     | unbe-<br>hand.<br>Probe                      | n.<br>Austr.<br>d. CO <sub>2</sub> |                                |                                 | (fr. CO <sub>2</sub><br>+ geb.<br>CO <sub>2</sub> ) | direkt<br>n. M<br>& B |
| Igarapé da Ponte<br>da Bolívia . . . . . | 17. 7. 68 | 8,1                               | 0,02          | 0,06                  | 4,5 | 1,93   | 0,98                               | 4,2                            | 0,9                             | 5,1   | 4,8                   |
| Rio Negro . . . . .                      | 17. 7. 68 | 8,2                               | 0,02          | 0,06                  | 4,9 | 2,62   | 0,61                               | 8,8                            | 0,9                             | 9,7   | 9,0                   |
| Rio Negro . . . . .                      | 18. 9. 68 | 7,9                               | 0,02          | 0,06                  | 5,1 | 2,02   | 0,64                               | 6,1                            | 0,9                             | 7,0   | 7,4                   |
| Lago do Castanho . . .                   | 25. 7. 68 | 36,9                              | 0,32          | 0,9                   | 6,5 | 1,48   | 0                                  | 6,5                            | 14,1                            | 20,6  | 20,3                  |
| Lago do Castanho . . .                   | 25. 9. 68 | 32,4                              | 0,28          | 0,8                   | 6,0 | 3,06   | 0                                  | 13,5                           | 12,3                            | 25,8  | 23,6                  |
| Rio Solimões . . . . .                   | 25. 7. 68 | 48,7                              | 0,38          | 1,1                   | 6,7 | 1,41   | 0                                  | 6,2                            | 16,7                            | 22,9  | 21,1                  |

nicht ganz beseitigt werden konnten (vgl. Tab. 2). Da sich bei der Addition von freier und gebundener Kohlensäure natürlich auch die Fehler bei der Bestimmung beider Teilgrößen summieren, ist zur Ermittlung des Gesamtkohlensäuregehaltes die Direktmethode nach MILBURN & BEADLE vorzuziehen. Besonders gilt dies für die sauren Schwarzwässer mit ihrem extrem niedrigen SBV.

Tabelle 2 zeigt Resultate, die mit den beiden besprochenen Methoden für vier verschiedene Gewässer in der Nähe von Manaus ermittelt wurden. Wie man erkennen kann, handelt es sich durchweg um sehr ionenarmes Wasser mit geringer Pufferkapazität. Der Igarapé da Ponte da Bolívia ist ein kleiner Urwaldbach mit dunkelbraunem Wasser. Der Lago do Castanho stellt dagegen einen typischen Várzea-See dar. Er wird an anderer Stelle noch eingehend behandelt werden. Wie man sieht, lag der Gehalt an freiem CO<sub>2</sub> bei allen Proben in der gleichen Ebene. Deutliche Unterschiede kann man aber beim gebundenen CO<sub>2</sub> feststellen. Dieses liegt bei den beiden Schwarzwässern (Rio Negro und Igarapé da Ponte da Bolívia) dicht bei Null. Dadurch kommt es beim Gesamt-

CO<sub>2</sub> ebenfalls zu einer deutlichen Unterscheidung. Im Verhältnis zu den meisten mitteleuropäischen Gewässern haben auch der Solimões und der Lago do Castanho wenig gebundenes CO<sub>2</sub>, sodaß der Anteil des freien CO<sub>2</sub> am Gesamt-CO<sub>2</sub> relativ hoch ist.

Aus den Resultaten der Tabelle 2, die durch Parallelbestimmungen gesichert sind, geht außerdem eindeutig hervor, daß man für die Schwarzwässer keine richtigen Ergebnisse für freies CO<sub>2</sub> erhält, wenn man allein das unbehandelte Wasser titriert. Es muß außerdem noch ein anderer Teil der Probe, aus dem man das CO<sub>2</sub> ausgetrieben hat (z. B. durch Kochen), titriert werden. Die Differenz dieser beiden Ergebnisse ergibt den tatsächlichen Gehalt an freiem CO<sub>2</sub>, da offensichtlich beim Schwarzwasser Fehler, die wahrscheinlich durch Humussäuren bzw. Ionenaustauschvorgänge an den Humussubstanzen verursacht werden, in recht erheblichem Maße wirksam werden können.

#### Zusammenfassung:

Es werden zwei Methoden angeführt, die sich für die Bestimmung der freien Kohlensäure und der Gesamtkohlensäure in kalkarmen tropischen Gewässern eignen und sich in längeren Versuchsserien, auch unter Feldbedingungen, bewährt haben.

Bei Schwarzwässern muß zur Bestimmung der freien Kohlensäure zusätzlich noch ein Teil der Probe nach Austreibung des CO<sub>2</sub> titriert werden, um den Fehler zu berücksichtigen, der durch Humussubstanzen verursacht werden kann.

#### Literaturverzeichnis

- HÄSSELBARTH, U. (1963): Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyteinflusses. — Gas- und Wasserfach 104: 89—93 und 157—160.
- HÄSSELBARTH, U. (1965): Quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser. — Z. analyt. Chem. 214: 264—280.
- KEGEL, J. (1963): Ein neues Verfahren zur genauen quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser sowie schwacher Säuren in gepufferten wässrigen Lösungen.— Vom Wasser 30: 274—289.
- KROGH, A. & BRANDT-REHBERG, P. (1930): CO<sub>2</sub>-Bestimmung in Flüssigkeit und Gewebe durch Mikrotitration.— Biochem. Z. 225: 177—182.
- MILBURN, T. R. & BEADLE, L. C. (1960): Determination of total carbon dioxide in water.— J. exp. Biol. 37: 444—460.
- MOORE, E. W. (1939): Graphic determination of carbon dioxide and the three forms of alkalinity. — J. Amer. Wat. Wks. Ass. 31: 51—66.
- NEWTON, R. G. (1935): An improved electrical conductivity method for the estimation of CO<sub>2</sub> and other gases.— Anal. Bot. 49: 381—398.
- STOLI, H. (1950): Das Wasser im Amazonasgebiet.— Forsch. u. Fortschr. 26: 274—280.